

# Relecture des interactions dipolaires dans les matériaux doux nanocristallins en régime d'aimantation superferromagnétique.

Olivier GEOFFROY<sup>1</sup>, Hervé CHAZAL<sup>1</sup>, Yunxia YAO<sup>1,2</sup>, Thierry WAECKERLE<sup>3</sup>, James ROUDET<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) BP46, 38042 St Martin d'Hères Cedex

<sup>2</sup>Aperam Alloys Amilly, 45200 Montargis

<sup>3</sup>Aperam Alloys Imphy, 58160 Imphy

**RESUME** – Dans les alliages nanocristallins de type Finemet, les nanograins sont superparamagnétiques quand la phase résiduelle amorphe n'assure plus la continuité de l'échange ferromagnétique, donc quand la température  $T$  excède largement sa température de Curie  $T_C^a$ . Il existe cependant une température  $T_{tr}$ , située typiquement entre 600 et 800 K, et donc supérieure à  $T_C^a$ , en deça de laquelle une polarisation spontanée  $J_S^{sf}$  apparaît. On attribue couramment cela à un couplage ferromagnétique résiduel entre nanograins ou bien à des interactions dipolaires. Nous revisitons l'hypothèse dipolaire et montrons que le modèle du champ de Lorentz néglige l'écrantage que le proche voisinage exerce sur un nanograin, surestimant ainsi le caractère coopératif. Le modèle proposé corrige cela, détermine l'atténuation qui en résulte et ses effets sur  $T_{tr}$  et  $J_S^{sf}$ . La courbe réduite  $J_S^{sf}(T)/J_S(T)$  révèle en particulier au voisinage de  $T_{tr}$  un caractère bien plus abrupt que la loi en  $\sqrt{(T-T_{tr})}$  associée à un coefficient de champ moléculaire invariant. Les prédictions sont en bon accord avec l'expérience.

**MOTS-CLES** – Superferromagnétisme, superparamagnétisme, interactions dipolaires, Onsager, champ moyen, champ de Lorentz, nanocristallins, finemet.

## 1. Introduction

Les alliages nanocristallins obtenus par cristallisation partielle de l'amorphe précurseur Fe-Si-B-Cu-Nb (familles Finemet® et Nanophy®) réalisent une anisotropie évanescence. Cette spécificité les range dans la catégorie des alliages ultra-doux, et explique le grand intérêt applicatif qu'ils suscitent. La coexistence de plusieurs phases les rend également très intéressants d'un point de vue fondamental, en particulier quand il s'agit d'étudier leur comportement magnétique dans la plage de températures bornée en haut par la température de Curie  $T_C$  de la phase cristalline et en bas par la température de Curie  $T_C^a$  de la phase amorphe résiduelle. La disparition du couplage ferromagnétique entre nanograins liée au comportement paramagnétique de l'amorphe, conjuguée à une température de blocage d'une dizaine de Kelvins [1], augure d'un comportement superparamagnétique des nanograins. On observe cependant l'existence d'une température de transition  $T_{tr}$  en deça de laquelle le comportement devient superferromagnétique, les nanograins acquérant une polarisation spontanée  $J_S^{sf}$ . On avance classiquement deux raisons à cela : un couplage ferromagnétique résiduel entre nanograins s'établit selon [2] à travers la phase amorphe, celle-ci bénéficiant d'interactions d'échanges renforcées du fait de son intrication avec la phase cristalline, alors que [1] évoque un effet coopératif basé sur les interactions dipolaires entre nanograins, rendues au travers du modèle du champ de Lorentz (ML).

Nous procédons ici à une relecture de l'hypothèse dipolaire. La confrontation avec des valeurs expérimentales de  $T_{tr}$  révèle en premier lieu l'inadéquation du ML. Nous analysons alors les conditions précises qui déterminent l'état d'équilibre du macrodipôle associé à un nanograin en reprenant les principes généraux établis par Onsager dans son célèbre article [3]. Il en ressort que les interactions avec le proche voisinage doivent être considérées en respectant le caractère instantané des états d'équilibre. Nous présentons alors une manière simple de tenir compte de cela. On montre enfin que les prédictions sont en bon accord avec les valeurs expérimentales issues de la littérature.

## 2. Le superferromagnétisme à l'aune du champ de Lorentz

Rappelons que nous ne considérons pas ici l'hypothèse du couplage ferromagnétique résiduel entre nanograins. Ceux-ci, magnétiquement déconnectés les uns des autres, sont trop petits pour développer des structures polydomaines et sont

assimilables à des macrodipôles (on écrira simplement dipôle(s) dans la suite). Nous étudions l'hypothèse où le superferromagnétisme résulte d'interactions dipolaires et de leurs effets sur le champ orienteur  $H_o$ . Nous ne considérons pas ici les effets démagnétisants de forme et centrons notre étude sur la polarisation spontanée, de sorte que le champ appliqué sera toujours nul. Le champ orienteur est alors relié à  $J_S^{sf}$  par la fonction de Langevin  $\mathcal{L}$  selon

$$J_S^{sf}(T) = J_S(T) \mathcal{L}[H_o J_S(T) V / (k_B T)] \quad (1)$$

$V$  désigne le volume d'un nanograin,  $J_S$  la polarisation spontanée ferromagnétique de la phase Fe-Si dont il est constitué et  $k_B$  la constante de Boltzman. Dans l'approche usuelle « champ moyen », on identifie  $H_o$  avec le champ de Lorentz  $H_L = f_c J_S^{sf} / (3\mu_0)$ ,  $f_c$  désignant la fraction cristalline.  $H_L$  joue le même rôle que le champ moléculaire à propos du ferromagnétisme, de sorte que la température de transition se formule de manière analogue à la température de Curie, soit

$$T_{tr}^L = f_c V J_S (T_{tr}^L)^2 / (9\mu_0 k_B) \quad (2)$$

Le suffixe L qui affuble  $T_{tr}$  dans (2) indique que cette formulation est établie dans le cadre du ML. Herzer établit par ailleurs [1] une formulation analytique de la loi  $J_S(T)$

$$J_S(T) = J_0 (1 - T/T_C)^{0.36} \quad (3)$$

Les paramètres  $J_0$  et  $T_C$  sont bien évidemment fonction de la composition de la phase Fe-Si. On note que  $J_0$  est un paramètre ajusté qui ne doit pas être confondu avec la polarisation spontanée ferromagnétique à 0 K car la relation (3) n'est pas valable pour des températures aussi basses. Dans le contexte de l'étude cette limitation n'est pas contraignante. En réinjectant (3) dans (2), et en notant  $D = 2R$  le diamètre moyen des nanograins, on obtient

$$T_{tr}^L / (1 - T_{tr}^L / T_C)^{0.72} = f_c \pi D^3 J_0^2 / (54 \mu_0 k_B) \quad (4)$$

La valeur de  $T_{tr}^L$  est déterminée par la composition de la phase Fe-Si (paramètres  $T_C$  et  $J_0$ ), la fraction cristalline  $f_c$  et la taille des nanograins  $D$ . Celle-ci intervient au cube dans (4) et constitue donc un paramètre sensible de la formulation.

Attentifs à cela, nous confrontons (cf. tableau 1) la formulation (4) avec des valeurs issues de deux publications où les caractéristiques structurales ont été renseignées avec grand soin [4]-[5]. On constate que pour l'échantillon Fe<sub>85</sub>Si<sub>15</sub> seule une valeur supérieure de  $T_{tr}$  est indiquée. Cette température correspond en fait à  $T_C^a$ , laquelle constitue bien sur une limite inférieure pour la caractérisation expérimentale. Concernant l'échantillon Fe<sub>81</sub>Si<sub>19</sub>, l'accord est satisfaisant. L'examen de la formulation (4) révèle cependant que la température  $T_C$  constitue une borne supérieure pour  $T_{tr}^L$ , de sorte qu'avec  $T_C = 880$  K, la température de transition calculée ne peut guère excéder la température mesurée de 833 K. Ce cas ne permet donc pas de se prononcer sur l'adéquation de la formulation (4). L'échantillon Fe<sub>85</sub>Si<sub>15</sub> est bien plus discriminatoire, avec une température  $T_C$  largement supérieure à la borne supérieure établie pour  $T_{tr}$ .  $T_{tr}^L$  se révèle alors très supérieure à  $T_{tr}$ . On en conclut que le ML surestime le caractère coopératif des interactions dipolaires, ce qui invite à réexaminer en profondeur la manière de les modéliser.

### 3. Introduction d'un effet d'écrantage

#### 3.1 Idée de base

Rappelons que  $J_S^{sf}$ , déterminée par la relation (1), reflète la moyenne temporelle  $\bar{\vec{p}}$  d'un dipôle, les différentes orientations étant visitées de manière quasi-instantanée à l'échelle du temps de mesure. Celles-ci obéissent à une statistique de Boltzmann avec une probabilité proportionnelle à  $\exp[-U_a / (k_B T)]$ ,  $U_a$  désignant l'énergie associée à un état d'équilibre pour une orientation  $\vec{p}_a$ . Soulignons qu'il s'agit d'un équilibre *instantané* entre  $\vec{p}_a$  et le milieu environnant, précision capitale vis-à-vis des interactions avec les proches voisins. Considérons pour clarifier ce point le paquet de  $n$  dipôles situés à une distance  $r$  du dipôle d'orientation  $\vec{p}_a$ , englobés dans un volume correspondant à un angle solide  $\delta\Omega = 4\pi/13$  (13 est égal au nombre de premiers voisins pour un arrangement aléatoire) et d'épaisseur comparable à  $D$ . On décrit individuellement les dipôles du paquet par leurs orientations d'équilibre instantané  $\vec{p}_{i_a}$ . Vus de  $\vec{p}_a$ , ceux-ci occupent une même position et on peut donc les représenter pour écrire  $U_a$  par le dipôle  $n \vec{p}_{eq} = \sum_1^n \vec{p}_{i_a}$ . Si  $n$  est grand, donc s'agissant de particules éloignées,  $\vec{p}_{eq}$  représente simplement la moyenne spatiale de  $\vec{p}$ , ou encore, eu égard à l'ergodicité du système, la moyenne temporelle  $\bar{\vec{p}}$ , de sorte que le caractère instantané des contributions individuelles s'évanouit. On peut alors décrire la polarisation lointaine par  $f_c J_S^{sf}$ . Un paquet jouxtant  $\vec{p}_a$  compte par contre une seule particule et il n'est plus question de moyennage. Le caractère instantané et individuel de  $\vec{p}_{i_a}$  demeure et la polarisation du milieu proche ne peut donc pas être assimilée à  $f_c J_S^{sf}$ , contrairement à ce que l'on fait dans le cadre du ML (cf. Fig. 1a): cela reviendrait à priver le système de certains degrés de liberté, amenant à surestimer  $U_a$  et à fausser la statistique de Boltzmann avec à la clef une surévaluation de  $J_S^{sf}$  et de  $T_{tr}$ . La prise en compte de ces considérations permet à Onsager d'expliquer l'absence de point de Curie dans des assemblages de molécules diélectriques dotées de moments permanents [3], prédiction erronée liée à une utilisation non pertinente du modèle de Mosotti. Dans le contexte superferromagnétique, nous obtiendrons une diminution de  $T_{tr}$ , effet d'essence comparable.

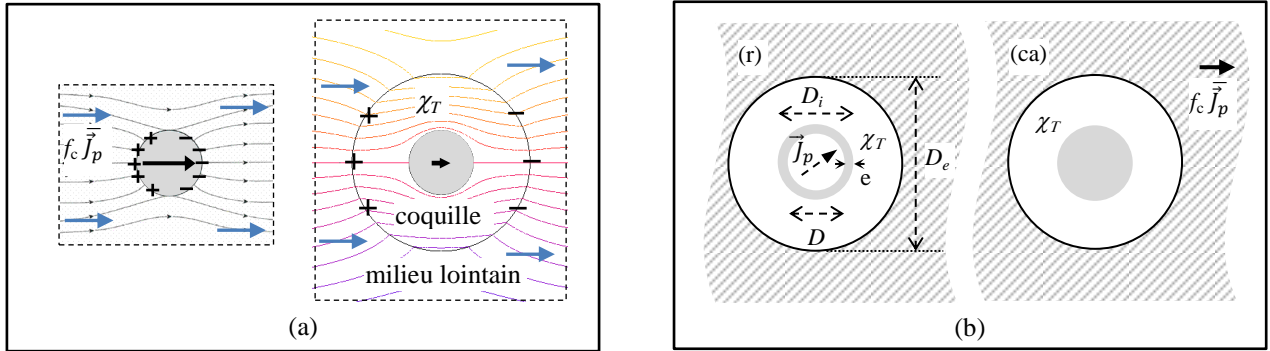
**Tableau 1. Comparaison entre les valeurs expérimentales de  $T_{tr}$  et les valeurs calculées :  $T_{tr}^L$  d'après le champ de Lorentz (4),  $T_{tr}^{co}$  avec une coquille intercalaire (6).**

composition	$J_0$ (T)	$T_C$ (K)	$f_c$	$D$ (nm)	$T_{tr}$ (K)	$T_{tr}^L$ (K)	$T_{tr}^{co}$ (K)
Fe <sub>81</sub> Si <sub>19</sub> [4]	1.86	880	0.7	13	833	867	827
Fe <sub>85</sub> Si <sub>15</sub> [5]	1.95	936	0.18	10	< 523	740	479

### 3.2 Mise en oeuvre

Nous privilégions une démarche analytique. Il est alors difficile de résoudre l'état d'équilibre instantané du système en considérant les dipôles proches voisins de  $\vec{p}_a$  individuellement. Nous userons donc d'un artifice pour gérer globalement ces proches voisins, assimilant le milieu où ils sont distribués à une coquille homogène magnétiquement douce de susceptibilité  $\chi_T$ , l'indice  $T$  reflétant la dépendance de la susceptibilité avec la température. En suivant l'analyse du paragraphe 3.1, on affublera le milieu plus lointain d'une polarisation uniforme d'amplitude  $f_c J_s^{sf}$ . La coquille agit alors comme un blindage sphérique préservant la cavité de Lorentz du champ  $H_L$  (cf. Fig. 1a). En désignant par  $R_i$  et  $R_e$  les rayons interne et externe de celle-ci, on obtient que le champ de Lorentz est divisé par le coefficient  $S_T$  donné par [6]

$$9(\chi_T + 1)S_T = (\chi_T + 3)(3 + 2\chi_T) - 2\chi_T^2 R_i^3/R_e^3 \quad (5)$$



**Figure 1 (a) : Champ  $\vec{H}_o$  (flèche noire) induit dans la cavité de Lorentz (grisée) par la polarisation environnante.**

**A gauche, celle-ci est uniforme (flèches bleues) et  $\vec{H}_o = \vec{H}_L$ . A droite, une coquille douce écrante en partie  $\vec{H}_L$ .**

**Figure 1 (b) : Traitement séparé des sources de champ : à gauche, la particule centrale de polarisation  $\vec{J}_p$ ; à droite, la polarisation lointaine  $f_c \vec{J}_p$ . On utilise la terminologie classique : r pour réaction, ca pour cavité [3]**

On en déduit une nouvelle évaluation  $T_{tr}^{co}$  de la température de transition en divisant par  $S_{Tr}$  le membre de droite de la relation (4), soit :

$$T_{tr}^{co}/(1 - T_{tr}^{co}/T_C)^{0.72} = f_c \pi D^3 J_0^2 / (54 \mu_0 k_B S_{Tr}) \quad (6)$$

Comme indiqué sur la figure 1b, la particule centrale est bordée par une région grisée baptisée entrefer car non magnétique et constituée en fait de la phase amorphe résiduelle. Cette région rend compte de la fraction cristalline  $f_c$  et réalise donc l'épaisseur  $e = R(f_c^{1/3} - 1)$ . On a alors  $R_i = R + e = R f_c^{1/3}$ . La coquille douce emprisonne par définition les particules premières voisines, et réalise donc un rayon extérieur de l'ordre de  $3 R_i$ . On en conclut que la contribution en  $R_i^3/R_e^3$  peut être négligée dans (5).  $\chi_{Tr}$  définit ainsi entièrement le facteur d'atténuation  $S_{Tr}$  et sa détermination est donc cruciale.

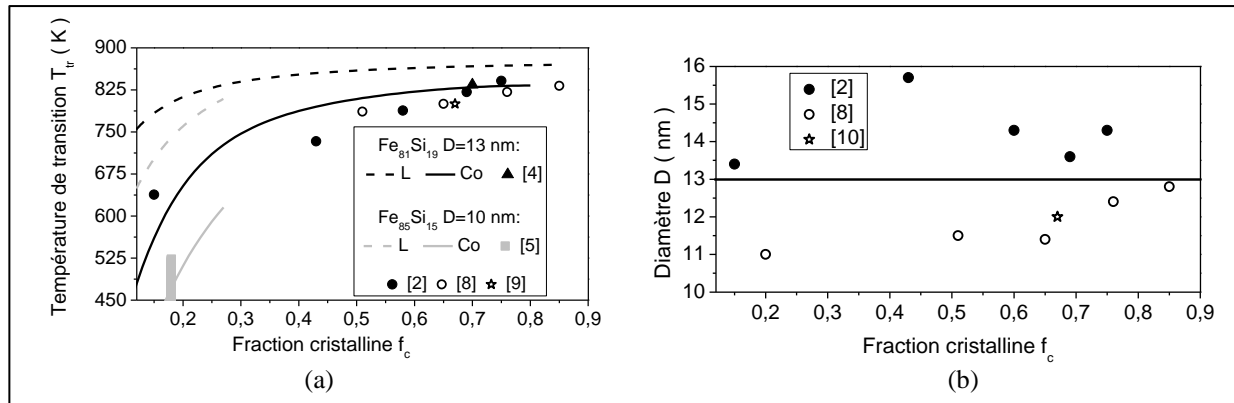
La manière de faire est détaillée en partie dans [7] et nous nous bornerons dans le cadre de ce résumé à indiquer le point de départ et les résultats obtenus.

### 3.3 Détermination de $\chi_{Tr}$ et application au calcul de $T_{tr}$ ; Confrontation à l'expérience.

Les sources de champ sont la particule centrale de polarisation  $\vec{J}_p$  et la polarisation du milieu lointain  $f_c \vec{J}_p$ . Le comportement linéaire de la coquille permet de déterminer séparément les états d'équilibre, comme indiqué sur la figure 1b, les champs résultants étant obtenus en sommant les contributions. On détermine ainsi l'expression du champ de polarisation de la coquille. On étudie ensuite le milieu linéaire dont est faite celle-ci en reprenant la démarche d'Onsager [3]. En rassemblant les formulations, on établit un système d'équations qui se révèle très simple pour  $T = T_{tr}$ . Un résultat remarquable est que  $\chi_{Tr} = 9.28$  ne dépend d'aucun paramètre. On en déduit avec (5)  $S_{Tr} = 2.86$ .

On peut alors mettre en oeuvre la relation (6). On observe que pour Fe<sub>85</sub>Si<sub>15</sub>,  $T_{tr}^{co}$  est très inférieure à  $T_{tr}^L$  et compatible avec l'expérience (cf. tableau 1). La figure 2, obtenue à l'aide de données complémentaires issues de [2]-[8]-[9], offre une illustration plus globale de l'apport que présente le modèle de la coquille (Mco). La courbe noire, obtenue avec

$D=13\text{nm}$ , reproduit à peu près correctement les températures mesurées, et on note que la valeur retenue pour  $D$  coïncide avec la valeur moyenne des diamètres expérimentaux reportés sur la figure 2b. On doit souligner ce point car, comme le montre la formulation (6), le Mco induit une simple correction numérique sur la détermination de  $T_{tr}$ , que l'on peut mettre en place dans le cadre du ML en adoptant le diamètre  $D' = D/S_{Tr}^{1/3} = D/1.42$ . Cela explique que la courbe présentée ici sur la figure 2 (Mco,  $D = 13 \text{ nm}$ ) est comparable à celle de la figure 8 de [1] (ML,  $D = 10 \text{ nm}$ ). Il reste que la valeur  $10 \text{ nm}$  ne reflète pas les valeurs expérimentales de la figure 2b. De la même manière, on devrait choisir pour l'échantillon  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$  un diamètre d'environ  $7 \text{ nm}$  au lieu de  $10 \text{ nm}$  déterminé expérimentalement pour rendre compte dans le cadre du ML de la valeur de  $T_{tr}$  estimée expérimentalement.



**Figure 2 (a) : Comparaison entre les mesures expérimentales de  $T_{tr}$  (points) et les courbes calculées (en pointillé  $T_{tr}^L$ , en continu  $T_{tr}^{Co}$ ). Les paramètres structuraux utilisés pour tracer les courbes sont repris de [4] et [5].**  
**Figure 2 (b) : Diamètres expérimentaux des nanograins associés aux températures  $T_{tr}$  reportées sur la figure 2(a)**

## 4. Conclusion

Nous poursuivrons dans l'article complet l'exploitation du Mco en modélisant la loi  $J_S^f(T)$ , laquelle sera confrontée avec le même succès aux courbes expérimentales tirées de la littérature.

On peut enfin étendre l'approche à l'étude du superparamagnétisme et l'appliquer à des milieux particuliers divers.

## 5. Références

- [1] G. HERZER « Soft magnetic nanocrystalline materials », *Script. Met. Mater.*, vol. 33, 1995, pp. 1741-1756.
- [2] T. KULIK, A. HERNANDO, « Magnetic properties of two-phase nanocrystalline alloy determined by anisotropy and exchange interactions through amorphous matrix », *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 138, pp. 270-280, 1994.
- [3] L. ONSAGER, « Electric Moments of Molecules in Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, pp. 1486-1493, 1936.
- [4] G. HERZER, « Nanocrystalline soft magnetic alloys », *Handbook of Magnetic Materials*, vol.10, Buschow, 1997, pp. 415-463
- [5] A. SLAWSKA-WANIEWSKA, M. GUTOWSKI, H. K. LACHOWICZ, « Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass », *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 14594-14597, 1992.
- [6] J. C. MAXWELL, « Traité d'Electricité et de Magnétisme », II, Jacques Gabay, 1989, p. 66.
- [7] O. GEOFFROY, H. CHAZAL, Y. YAO, T. WAECKERLE, J. ROUDET, « Modelization of superferromagnetism in soft nanocrystalline materials based on an accurate description of magnetostatic interactions », présenté à SMM21 2013, accepté pour publication dans *IEEE Trans on Mag*
- [8] F. MAZALEYRAT, L. K. VARGA, « Thermo-Magnetic Transitions in Two-Phase Nanostructured Materials », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, pp. 2232-2235, 2001.
- [9] L. K. VARGA, F. MAZALEYRAT, G. KOVACS, A. KATAY, « The role of the residual amorphous matrix in determining the temperature dependence of soft magnetic properties of nc alloys », *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 226-230, pp. 1550 – 1552, 2001.
- [10] F. MAZALEYRAT, Z. GERCSI, I. K. VARGA, « Induced Anisotropy and Magnetic Properties at Elevated Temperatures of Co-Substituted Finemet Alloys », *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*, Nato Science Series II vol. 184, Kluwer Academic Publishers, 2005, pp. 135-145